



TITLE:

キラル特性を有する多糖高次構造 の創製

AUTHOR(S):

榊原, 圭太

CITATION:

榊原, 圭太. キラル特性を有する多糖高次構造の創製. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 9-10

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197653>

RIGHT:

キラル特性を有する多糖高次構造の創製

Fabrication of polysaccharide-based hierarchical structures with chiral property

京都大学化学研究所 高分子材料設計化学領域 榊原圭太

背景と目的

異種の合成高分子鎖を共有結合で連結したブロック共重合体やグラフト共重合体は、分子サイズと同等の大きさの周期構造を自己組織的に形成する、いわゆるミクロ相分離により、数十 nm の種々の周期形態を発現する。この性質を利用して、次世代の光学・磁性・電子材料やエネルギー変換材料に有効な超微細機能系を構築する試みに注目が集まっている。とりわけ、有機材料による準結晶パターンニングが発表されて以来、いくつかの構造明確な星形共重合体やトリブロック共重合体などが提案されている^{1,2)}。

一方、高密度に分枝鎖が導入された櫛型ポリマーはボトルブラシと呼ばれ、側鎖の排除体積効果により主鎖が伸長したシリンダー型形態をとる。近年、異種側鎖がグラフト化されたボトルブラシの自己組織化挙動に興味を持たれている^{3,4)}。これらは、ブロック型、コア-シェル型、ヤヌス型と分類され、そのほとんどは主鎖が屈曲性ポリマーである。そこで本研究では、半屈曲性ポリマーでありキラリティを有するセルロースを主鎖に用いた新規ヤヌス型ボトルブラシを合成し、そのらせん状の高次構造の創製を目指した(図 1)。セルロースは、無水グルコース繰り返し単位(anhydroglucose unit; AGU)が β (1 \rightarrow 4)結合をした直鎖状天然高分子であり、AGU あたり反応性の異なる 3 つの水酸基(6 位 1 級水酸基、2,3 位 2 級水酸基)を有する。それら水酸基を起点として異種側鎖を位置選択的かつ高密度に導入することで(ヤヌス型ボトルブラシの合成)、異種側鎖のミクロ相分離が主鎖に拘束された二次構造が形成され、ゆえに、その自己組織化によりセルロース鎖のキラリティが増幅されたらせん状のミクロ相分離構造が発現すると期待される。これを実証すべく、合成研究と並行し、神戸女子大・山根教授、横浜国立大・宮本博士との共同研究による分子シミュレーションに着手した。

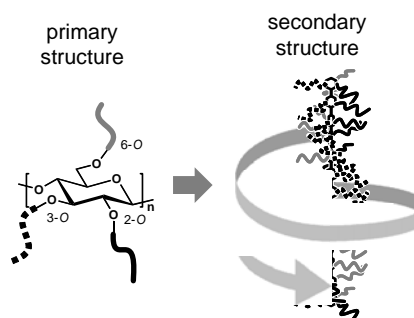


Figure 1. Schematic illustration of primary and secondary structures of Janus-type bottle brush with cellulosic main chain.

検討内容

セルロース誘導体は、側鎖に置換される物質の分子サイズやその構造により、主鎖コンフォメーションが大きく変化する可能性が高い。そこで初期モデル作成段階において、セルローストリベンゾエートの三回螺旋構造⁵⁾とセルロースの二回螺旋構造⁶⁾の 2 種類的主鎖骨格を用い、6, 2, 3 位の順で側鎖を置換した。これらの構造は、エネルギーの二乗平均平方根が 2.0×10^{-5} kcal/mol より小さくなるか、ステップ数が 20000 に到達するまでエネルギー極小化を行い、安定構造を探索した。分子計算ソフトウェアは Accelrys 社の DISCOVER および FORCITE、力場パラメータは COMPASS を用いた。

結果と考察

原子移動ラジカル重合 (ATRP) による grafting-from 法での側鎖の導入を目指し、6-*O*-*p*-methoxytritylcellulose に 2-bromoisobutyryl bromide を反応させた。その生成物の繰り返し単位は、当初は化合物 1 (置換度=2) となることを予想していたが、化合物 2 と 3 (置換度=1) の混合物であり、2 が主繰り返し単位となった。一方、tritylcellulose に poly(ethylene oxide)鎖を grafting-to 法で導入した結果、その置換度は 1.9 となり、定量的な導入に成功した。PEO 鎖は、主鎖近傍の立体障害が小さな置換基であるため、定量的な導入の成功に繋がったと考えられる。この原因を詳細に理解するために、分子シミュレーションによるエネルギー計算を行った。

セルローストリベンゾエートは左巻き3回らせんと報告されている⁵⁾。その側鎖 6 位は、gauche-gauche(gg)構造である。しかし、gauche-trans(gt)構造のエネルギーと gg 構造のエネルギーは、ほとんど差がない。また、セルロースメチルベンゾエートでは、gg 構造よりも gt 構造の方が安定であると報告されている。本検討においても、セルローストリベンゾエート主鎖骨格をベースに 6 位にトリチル基を置換した場合(2・3 位はヒドロキシル基)、最も安定な構造は gt 構造であり、gg 構造と比べるとグルコース単位あたり 3.59kcal/mol のエネルギー差が生じた。比較のためにセルロースの主鎖骨格⁶⁾を用い、6 位にトリチル基を置換し、エネルギー極小化を行った。この場合においても、最も安定な構造は gt 構造であり、gg 構造と比べるとグルコース単位あたり 2.15 kcal/mol のエネルギー差があった。本実験を通じて、側鎖に対して主鎖の運動性は低く、また、安定構造の対称性が保持されることが示唆された。得られた安定な構造から、化合物 1,2,3 に対応するモデルを作成し、エネルギー計算することで、安定な構造を見出すことができる。ひいては、位置選択的誘導体化の設計指針を構築できる可能性が高いと思われる。

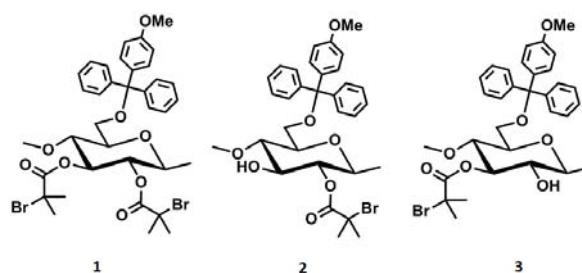


Figure 2. Repeating units of 2-bromoisobutyrylated tritylcellulose.

参考文献

- 1) Hayashida, K., Dotera, T., Takano, A., Matsushita, Y. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 195502 (2007).
- 2) Zhang, J., Bates, F. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7636-7639 (2012).
- 3) Zhang, M., Mueller, A. H. E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3461-3481 (2005).
- 4) Javid, R. *ACS Macro Lett.*, **1**, 1146-1149 (2012).
- 5) Zugenmaier, P., *Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives, Characterization and Structures*, Springer, 2008, P199-200.
- 6) Nishiyama, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9074-9082 (2002).